

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-276880

(43)Date of publication of application : 06.12.1986

(51)Int.Cl.

C09K 3/18  
// C08L 33/14  
D06M 15/277

(21)Application number : 60-119575

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 31.05.1985

(72)Inventor : AMIMOTO YOSHIO  
AOYAMA HIROICHI  
HAYASHI KAZUNORI

## (54) AQUEOUS WATER REPELLENT OIL DISPERSION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** The titled dispersion, containing a polymer of a perfluoroalkyl (or perfluoroalkenyl) group and (meth)acrylic acid group-containing compound and an oxygen-containing organic solvent having a specific boiling point and capable of giving water repellency of good durability to fibers, etc.

**CONSTITUTION:** A dispersion obtained by incorporating (A) a polymer of one or more of polymerizable compounds containing a perfluoroalkyl group or perfluoroalkenyl group and acrylic acid group or methacrylic acid group, e.g.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ , or a copolymer thereof with another copolymerizable compound, e.g. methacrylic acid, preferably  $\geq 40\text{wt}\%$  former compounds, with (B) an organic solvent having  $\geq 150^\circ\text{C}$  boiling point, preferably triethylene glycol dimethyl ether, in an amount of 0.2\$2 times based on the polymer (A) and, as desired, (C) water and/or surfactant. The component (A) is preferably obtained by emulsion polymerizing the polymerizable compounds in water.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-74409

(24)(44)公告日 平成6年(1994)9月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 K 3/18	1 0 2	8318-4H		
// C 0 8 L 33/00	L H G			
	L J G	7921-4J		
D 0 6 M 15/277				

D 0 6 M 15/ 277

発明の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願昭60-119575  
(22)出願日 昭和60年(1985)5月31日  
(65)公開番号 特開昭61-276880  
(43)公開日 昭和61年(1986)12月6日

(71)出願人 999999999  
ダイキン工業株式会社  
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号  
梅田センタービル  
(72)発明者 網本 吉雄  
大阪府高槻市大蔵司2丁目15の9  
(72)発明者 青山 博一  
大阪府高槻市如是町28-1-707  
(72)発明者 林 和則  
大阪府摂津市一津屋2-21-21  
(74)代理人 弁理士 青山 孫 (外2名)

審査官 花田 吉秋

(56)参考文献 特開 昭59-25869 (JP, A)  
特開 昭59-74181 (JP, A)  
特開 昭58-93777 (JP, A)

(54)【発明の名称】 撥水撥油剤水性分散液

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種の高重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な重合性化合物との共重合体、

(B)沸点が150℃以上であり、酸素を含有する有機溶剤、および

(C)界面活性剤

を含有してなる撥水撥油剤水性分散液。

【請求項2】有機溶剤(B)の重量が重合体(A)の重量の0.2~2倍である特許請求の範囲第1項記載の分散液。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

2

本発明は、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体を成分とする、各種の繊維に撥水撥油性を付与する撥水撥油剤水性分散液に関する。

【従来技術】

パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体が繊維織物の撥水撥油剤として有用であることは知られており、特に該重合体を乳化剤により水性媒体中に分散せしめた水性分散液が工業的に広く使用されている。しかし、かかる撥水撥油剤水性分散液により処理された繊維等の撥水性は、摩擦などの物理的な作用に対する抵抗性、即ち、耐久性において不満足である。

## [発明の目的]

本発明の目的は、耐久性のある撥水性を付与する撥水撥油剤水性分散液を提供することにある。

## [発明の構成]

前記目的は、(A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種の実質的ホモ重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な重合性化合物との共重合体、および

(B) 沸点が150°C以上であり、酸素を含有する有機溶剤

(C) 界面活性剤

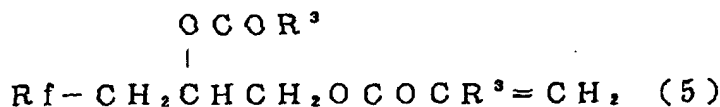
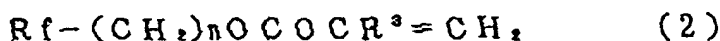
を含有してなる撥水撥油剤水性分散液によって達成され\*

\*る。

本発明の分散液において、有機溶剤(B)の重量は重合体(A)の重量の0.2~2倍であることが好ましい。

重合体(A)において、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物と共重合可能な他の重合性化合物との共重合体の場合では、前者が少なくとも共重合体中25重量%であり、好ましくは少なくとも40重量%である。

パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の例として、式：

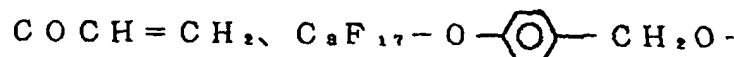
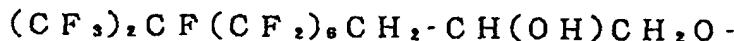


[式中、Rfは炭素数3~21のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基、R<sup>2</sup>は水素または炭素数1~10のアルキル基、R<sup>3</sup>は炭素数1~10のアルキレン基、R<sup>1</sup>は水素またはメチル基、Arは置換基を有することもあるアリール基、nは1~10の整数を表わす。]

で示される化合物を挙げることができる。

※

さらに具体的には、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O-COCH=CH<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O-COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCOC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCOC-(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>-CH(OCOCH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OCOC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>、



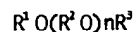
を例示することができる。

他の共重合可能な重合性化合物には種々のものがあるが、例示すると、

(1) アクリル酸およびメタクリル酸ならびにこれらのメチル、エチル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、ブロピル、2-エチルヘキシル、ヘキシル、デシル、ラウ

リル、ステアシル、イソボルニル、 $\beta$ -ヒドロキシエチル、グリシジルエステル、フェニル、ベンジル、4-シアノフェニルエステル類、(2) 酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸のビニルエステル類、(3) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン等のスチレン系化合物、(4) フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニルまたはビニリデン化合物類、(5) ヘプタン酸アシル、カプリル酸アシル、カブロン酸アシル等の脂肪酸のアシルエステル類、(6) ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン等のビニルアルキルケトン類、(7)  $N$ -メチルアクリルアミド、 $N$ -メチロールメタクリルアミド等のアクリルアミド類および(8) 2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、イソプレン等のジエン類などを例示できる。

本発明における有機溶剤(B)は、酸素を含有し、沸点が150°C以上である有機化合物である。好ましいものは、酸素原子を1分子中に3個以上含有し、25°Cで液体のものである。代表的なものを挙げると、



[式中、 $R^1$ はH、 $CH_3$ または $C_6H_5$ 、 $R^2$ は $C_6H_5$ または $C_2H_5$ 、 $R^3$ はH、 $CH_3$ または $C_6H_5$ 、 $n$ は1~5のいずれかの整数を表す。]

または



[式中、 $R^4$ は炭素数1~3のアルキレン基、 $R^5$ は $CH_3$ または $C_6H_5$ を表す。]

で示されるエーテル類またはエステル類である。更に具体的な化合物を示すと、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジブロビレングリコールメチルエーテル、ジエチルサクシネートなどである。

本発明は、以上に述べた重合体および有機溶剤の水溶性分散液から成るものであって、これらを分散するために使用される界面活性剤(C)は、陽イオン性、陰イオン性または非イオン性乳化剤であるが、陽イオン型または非イオン型あるいは両者の混合物であるのが望ましい。陽イオン性乳化剤には、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、(ドデシルメチルベンジル)トリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロライド、メチルドデシルジ(ヒドロポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド、ベンジルドコシルジ(ヒドロポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド、 $N$ -[2-(ジエチルアミノ)エチル]オレアミド塩酸塩が包含される。非イオン性界面活性剤には、エチレンオキシドとヘキシルフェノール、イソオクタチルフェノール、ヘキサデカノール、オレイン酸、アルカン( $C_{12}$ -

$C_{18}$ )チオール、ソルビタンモノ脂肪酸( $C_8$ - $C_{18}$ )またはアルキル( $C_{12}$ - $C_{18}$ )アミンなどとの縮合生成物が包含される。

本発明の分散液を製造するには、重合性化合物(A)を水中で、界面活性剤(C)の存在下で乳化重合して得られた乳濁液に、必要に応じて水および/または界面活性剤を加え、有機溶剤(B)を混合するのが好都合である。

本発明の分散液を適用する適当な基体は、フィルム、繊維、糸、織布、カーペットならびに天然重合体物質や変性された天然重合体物質や合成重合体物質から得られたフィラメント、繊維あるいは糸で作られた製品である。本発明の分散液を適用するには、塗布、浸漬、吹きつけ、パッディング、ロール被覆あるいはこれらの方法の組み合わせによるのが望ましい。例えば、浴の固形分量を0.1~10重量%にすることによってをバッド浴として使用する。繊維材料あるいは所望により紙をこの浴でバッドし、次に普通絞りロールで過剰の液を除いて乾燥吸収(繊維上の乾燥重合体の重量)が繊維の約0.01~1重量%となるようにする。次いで処理材料を100~200°Cに加熱するのがよい。

[発明の効果]

本発明の分散液の特長は、特定有機溶剤を含有しない従来の撥水撥油剤水性分散液に比べて物理的作用に対する抵抗性が大きいことである。また、撥水性も優れている。

[実施例]

以下に実施例および比較例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

30 撥水性は、以下のように評価した。撥水性は、JIS L-1005のスプレー法による撥水性Noとして表した。撥水性の評価基準を第1表に示す。

第 1 表

撥水性No	状態
100	表面に付着湿潤がない
90	表面にわずかに付着湿潤を示す
80	表面に部分的湿潤を示す
70	表面に湿潤を示す
50	表面全体に湿潤を示す
0	表裏面が完全に湿潤を示す

耐久性試験は、以下のように、学振形摩擦試験機による摩擦の前後のAQテストの結果の差により評価した。

学振形摩擦試験機による摩擦は、JIS L0849-1967に準じ、3cm幅20cm長の試験布を台に固定して、端面2cm平方のステンレス棒のその端面を摩擦用木綿布で覆ったものを、2kgの荷重の下に10cm行程30回往復/分で1000回往復させることによって行った。

AQテストの評価は、水/イソプロパノール(30/70容量比)の混合液滴を試験布上に静置し、5分後の液滴およ

び試験布の状態を観察し、第1図と対照してAQテスト値を求めることによって行った。第1図において、布の黒く塗りつぶした部分は液が浸透していることを示す。AQテストの結果は、0,1,2,3,4,5,6,7および8の9段階で評価した。

\* 実施例1～5ならびに比較例1および2。

第2表に示す共重合体の水性分散液A1およびA2を製造し、これに所定の有機溶剤を加え、攪拌し、第3表に示す本発明の水性分散液を調製した。更に、比較として有機溶剤を加えずに水性分散液を調製した。

第 2 表

水性分散液	共重合体濃度	共重合体組成			
	重量%	重合性化合物	重量部	界面活性剤	重量部
A1	20	$\text{CF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ ( $n=5, 7, 9, 11$ および13であるものがそれぞれ1, 65, 25, 7および2重量%である混合物)	60	ポリオキシエチレン(20)オクチルフェニルエーテル	4.5
		メチルメタクリレート	35	ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	3.0
		N-メチロールアクリルアミド	5		
A2	20	$\text{CF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ ( $n=5, 7, 9, 11$ および13であるものがそれぞれ1, 65, 25, 7および2重量%である混合物)	60	ポリオキシエチレン(20)オクチルフェニルエーテル	4.5
		イソボルニルメタクリレート	35	ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	3.0
		グリシジルメタクリレート	5		

第 3 表

	組成			
	水性分散液		有機溶剤	
	種類	重量部	種類	重量部
比較例 1	A1	100	—	0
実施例 1	A1	100	トリエチレングリコールジメチルエーテル	10
実施例 2	A1	100	テトラエチレングリコールジメチルエーテル	8
			ジエチルサクシネート	5
実施例 3	A1	100	ジプロピレンリコールメチルエーテル	10
			トリエチレングリコールジメチルエーテル	5
比較例 2	A2		—	0
実施例 4	A2	100	ジプロピレンリコールメチルエーテル	10
実施例 5	A2	100	リエチレングリコールジメチルエーテル	10
			ジプロピレンリコールメチルエーテル	5

30

	組成			
	水性分散液		有機溶剤	
	種類	重量部	種類	重量部
実施例 6	A2	100	ジエチルサクシネート	5
			トリエチレングリコールジメチルエーテル ジプロピレンリコールメチルエーテル	20 10

40

これら撥水撥油剤水性分散液の重合体濃度が0.4重量%になるように水を加え、試験体を調製した。

ポリエステル/木綿(65/35)混紡布を、これら試験体に浸漬し、マングルで絞ってウェットピッキング65%とし、80℃で3分間乾燥し、更に150℃で3分間熱処理した後、この処理布を試験布として撥水性および耐久性を評価した。結果を第4表に示す。

第 4 表

	撥水性	耐久性		
		摩擦前	摩擦後	差
比較例 1	80	6	3	3
実施例 1	90	7	6	1
実施例 2	90	7	6	1

	撥水性	耐久性		
		摩擦前	摩擦後	差
実施例3	90	8	7	1
比較例2	80	6	4	2
実施例4	90	8	8	0
実施例5	100	8	8	0
実施例6	90	8	8	0

\*を示すことがわかる。

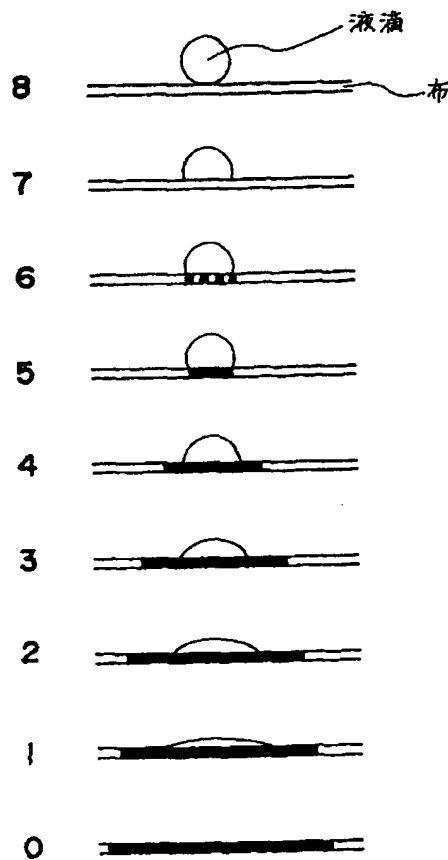
【図面の簡単な説明】

第1図は、AQテストの評価基準を示す図である。

0,1,2,3,4,5,6,7,8…AQテスト評価値。

本発明の水性分散液を塗布したものは、良好な耐摩擦性\*

【第1図】



【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成10年（1998）12月24日

【公告番号】特公平6-74409  
 【公告日】平成6年（1994）9月21日  
 【年通号数】特許公報6-1861  
 【出願番号】特願昭60-119575  
 【特許番号】2134437  
 【国際特許分類第6版】

C09K 3/18 102  
 // C08L 33/00 LHG  
 LJG

D06M 15/277  
 【F1】  
 D06M 15/277

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 (A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種の実重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な以下から少なくとも1つ選ばれる重合性化合物との共重合体、

(i) アクリル酸及びメタクリル酸ならびにこれらのエステル、

(ii) 脂肪酸のビニルエステル、

(iii) スチレン系化合物、

(iv) ハロゲン化ビニル、

(v) 脂肪族のアリルエステル、

(vi) ビニルアルキルケトン、

(vii) アクリルアミドおよび

(viii) ジエン

(B) トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジブロピレングリコールメチルエーテルおよびジエチルサクシネートから少なくとも1つ選ばれる有機溶剤、および

(C) 界面活性剤

を含有して成る繊維用の撥水撥油性水性分散液。

2 有機溶剤 (B) の重量が重合体 (A) の重量の0.2〜2倍である特許請求の範囲第1項記載の分散液。」と補正する。

2 第3欄5行〜11行「(A) ……有機溶剤」を「(A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種の実重合体もしくは共重合体又はそれらと共重合可能な以下から少なくとも1つ選ばれる重合性化合物との共重合体、(i) アクリル酸及びメタクリル酸ならびにこれらのエステ

ル、(ii)脂肪酸のビニルエステル、(iii)スチレン系化合物、(iv)ハロゲン化ビニル、(v)脂肪族のアリルエステル、(vi)ビニルアルキルケトン、(vii)アクリルアミドおよび(viii)ジエン (B) トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジブロピレングリコールメチルエーテルおよびジエチルサクシネートから少なくとも1つ選ばれる有機溶剤、および(C) 界面活性剤」と補正する。

3 第5欄6行〜9行「(4) ……ビニリデン化合物類」を「(4) フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、」と補正する。

4 第5欄16行〜32行「本発明における……などである。」を「本発明における有機溶剤 (B) は、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジブロピレングリコールメチルエーテルおよびジエチルサクシネートから少なくとも1つ選ばれる有機溶剤である。」と補正する。

5 第6欄5行「水中で」を「水中で、界面活性剤 (C) の存在下で」と補正する。

6 第6欄17行〜18行「繊維材料……パッドし、」を「繊維材料をこの浴でパッドし、」と補正する。

7 第8欄1行〜5行「実施例……調整した。」を「実施例1〜5ならびに比較例1〜7

第2表に示す共重合体の水性分散液A1〜A4を製造し、これに所定の有機溶剤を加え、攪拌し、第3表に示す本発明の水性分散液を調整した。更に、比較として有機溶剤を加えずに水性分散液を調整した。」と補正する。

8 第4頁「第2表」を「

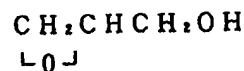


水性分散液	共重合体濃度 重量%	共重合体組成			
		重合性化合物	重量部	界面活性剤	重量部
A 3	2 0	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	5 0	ポリオキシエチレン エチルエーテル	8
		塩化ビニリデン	4 5		
		アクリルアミド	5		
A 4	1 0	含フッ素ウレタン 化合物(注1)	1 0 0	PBC-44(日光 ケミカル社製ノニ オン系乳化剤)	2 0
				T. WEEN 80 (花王アトラス社製ノ ニオン系乳化剤)	2 0
				ファーミンDMC (花王石鹼社製カチ オン系乳化剤)	1 0

(注1) 含フッ素ウレタン化合物の製造例

$\text{N}(\text{CONH}(\text{CH}_2)_n\text{NCO})_3$  の 143.4 g  
(0.3モル)、 $(\text{C}_6\text{H}_{10})_2\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$   
の 0.5 g、ジオキサン 150 g を、スターラー、  
滴下ロート、温度計、及び冷却管を装着したフラスコに  
仕込んだ。温度を 80°C に保持して、 $\text{C}_6\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{C}$   
 $\text{H}_2\text{OH}$  (ただし、 $n$  は 6, 8, 10, 12 の混合物で  
平均値は 9.0) の 308.4 g (0.6モル) を滴下  
ロートを用いて 3 時間で滴下した。次に、反応温度を 6

0°C に下げ、



の 22.2 g (0.3モル) を添加して 1 時間反応させ  
た。」と補正する。

9 第4頁「第3表」を「

	組成			
	水性分散液		有機溶剤	
	種類	重量部	種類	重量部
比較例3	A1	100	ジプロピレングリコール	10
比較例4	A1	100	1,5-ペンタンジオール	10
比較例5	A1	100	1,6-ヘキサジオール	10
比較例6	A3	100	ジプロピレングリコールメチル エーテル	10 (重合時 に添加)
比較例7	A4	100	ジエチルサクシネート	15 (乳化時 に添加)

」と補正する。

\*

10 第4～5頁「第4表」を「

\*

	撥水性	耐久性		
		摩擦前	摩擦後	差
比較例3	80	6	4	2
比較例4	80	6	3	3
比較例5	80	6	4	2
比較例6	70	7	3	4
比較例7	0	3	1	2

」と補正する。